



特許庁

特 許 願 (A)

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

タンカセン トウダンセイ シツ
点火後の導電性ガラス質シール材料

2. 発 明 者

愛知県名古屋市長巻区高辻町14番15号
日本特殊陶業株式会社内
市 田 光 雄 (ほか 共) 謹言

3. 特許出願人

愛知県名古屋市長巻区高辻町14番15号
(484) 日本特殊陶業株式会社
代表者 小 川 修 次

4. 代 理 人

東京都千代田区麹町3丁目2番4号
郵便番号 100
国山ビルディング7階 電話 (561) 2241番 (代2)
(5525) 氏 名 弁護士 杉 村 晴 秀 (ほか 1 名)



⑮ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-27639

④公開日 昭51. (1976) 3. 8

②特願昭 49-49727

③出願日 昭49. (1974) 8. 30

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

703351

⑤日本分類

51 G301

⑥Int. Cl?

H01T 13/34

明 細 書

1. 発明の名称 点火後の導電性ガラス質シール材料

2. 特許請求の範囲

電極軸と端子軸とに分割した中心電極を、点火後絶縁管の軸孔内に封入し、両軸間を導電的に接続するのに用いる、ホウケイ酸系ガラス粉末 60〜70 重量%と、残りを主として導電金属粉末より成る点火後の導電性ガラス質シール材料に含めて、導電性金属粉末の一部として、1〜4 重量%の範囲で、Sn、Sb、As、Pb、Te 及び Zn の群から選ばれた一種または二種以上を配合したことを特徴とする点火後の導電性ガラス質シール材料。

3. 発明の詳細な説明

この発明は点火後の導電性ガラス質シール材料に関するものである。

かかるシール材料は、電極軸と端子軸とに分割した中心電極を、点火後の絶縁管の軸孔内に封入して両軸間を直接または抵抗体を介して導電的に接続するために用いられる。

ここに抵抗体は、点火後の火花放電に伴って生じる過大な火花放電を防止するために有用であつて、しばしば抵抗コートチップをもち絶縁体構造のかわりに抵抗膜もしくは抵抗層をもちつけて得られる抵抗体やインダクタを元は別途成形加工したセラミック抵抗体として、絶縁管の軸孔や電極軸と端子軸との間に封入固定されるほか、予め所望の抵抗値を呈するように配合したガラス質抵抗体原料粉末を用いて導電性ガラス質シール材料による電極軸および端子軸の加熱封入時に併せて軸孔の内部に抵抗体を形成することもある。

上記のような抵抗体の封入が行われると否にかかわらず従来の導電性ガラス質シール材料は、従来ホウケイ酸系ガラス粉末と Sn 又は Sb の如き導電金属の粉末とを重量比で 99/1 に配合したものも多く用いられたけれども、金銀をシール材料の使用環境の示すところにおいて、一般に電極軸および端子軸に対するガラスシールの濡れ性が悪く、そのためガラス封管の両軸に対する固

油がやるとすれば細小固ちとなるをそれなしとし
ない。

そこでこの発明はかような点の解決に關して、
管板軸および端子軸に対する濡れ性を、封着作用
と導電性の劣化を伴わずに改善し得る添加成分
について鋭意研究を行い以下に検証するような成
果を得た。

ここに本発明者が発見した濡れ性改善成分は、
Ba, Sr, Zn, Te, PbおよびALの群から選ば
れる一種または二種以上からなる金属または合金
粉末であり、その適量を導電金属粉末の一割に代
えて使用し、ホウケイ酸ガラス粉末に配合して作
られる導電性ガラス質シール材料は、900℃前後
の温度で行われる点火栓の管板軸および端子軸封
着作業の間に、上記濡れ性改善成分が何れも低融
点であることの故に管板軸および端子軸の表面に
で溶着し、各軸を強固に固着して点火栓の使用に
耐えを生じ得る封着を實現することができ、これ
によつてガラスシール点火栓ならびにガラスシ
ール抵抗入り点火栓の耐久性は著しく改善される。

加振間において悪化するのを有効に防止すること
ができる。

ちなみに負荷寿命特性は、JIS D5703 5, 6, 7項
に規定される条件下で250時間耐久試験を經たの
ちの抵抗値の劣化率で評価され、30%以内で良
質的で満足される。

次にこの発明の實施例について説明を續ける。
実施例1

ガラスシール点火栓

高アルミナ質管板の管板溝の孔径φ6mm、
長さ49.5mmにわたる軸孔の、これに隣り合う孔
径φ2.5mm長さ16mmの軸孔に対する管板厚、上記
軸孔に押し込んだAl合金の管板軸をその表面部
で停止して、その直上軸孔の内面へ、導電性
粉末とホウケイ酸の導電性ガラス質シール材料を何カ
も0.5mm充てんし、900℃に加熱して7分間保持
しガラス質の酸化状態の下で端子軸を12mmの一定
荷重で押し込み固着して得られたガラスシール点
火栓各一箇につき、加熱循環試験を繰り返して管板軸
および端子軸の破れを生じるに至る時間を平均値

特開 昭51-27639 図

とくに抵抗入り点火栓のガラスシールとしてこ
の発明を適用する場合においては、その負荷寿命
特性をある程度改善するため、ホウケイ酸系ガラ
ス粉末と導電金属粉末との混合物100重量部に対
し、1〜30重量部の範囲で、周期律表のBa, Sr,
CaおよびPb族の金属をならびに粘土類元素の、酸化
物および炭化物(TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 ,
 Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , SnO_2 , TiO , VO , FeO ,
 TeO , Cr_2O_2 , Mo_2O , WO および La_2O など)を
いしは、 MgO , ZnO , B_2O_3 , SiO , TiB および
 TiN よりなる群のうちから選ばれる一種または二
種以上を同時配合することがのぞみしく、とくに
この負荷寿命特性改善成分は、抵抗体としてガラ
ス質抵抗体原料粉末をみても、ホウ酸バリウムガ
ラス、調整原料の骨材および炭素質材料の混成に
なるものを、点火栓燃焼管の軸孔内にガラス質
シール材料とともに充てんして加熱し、各ガラス
成分の酸化状態の下に加熱を施して管板軸と端子
軸の封着と同時に抵抗体を形成する場合に点火
栓の負荷寿命特性が時間の経過とともに抵抗値の増

として表1表に併記した。

表 1 例

試料	導電性ガラス質シール材料組成(重量%)								加熱循環試験 平均値(時間)
	ガラス	Ca	Ba	Pb	AL	Pb	Te	Zn	
1	50	50	0	0					15
2	"	49	10	0					15
3	"	48	2	0					30
4	"	40	10	0					90
5	"	27	23	0					20
6	"	25	25	0					15
7	"	45	0	0	5				45
8	"	"	"	"	5				55
9	"	"	"	"	5				50
10	"	"	"	"	5				40
11	"	"	"	"	5				40
12	"	"	3	2					40
13	"	45	0	0	5		2		45
14	"	"	"	"	2		5		55

注 表中ガラスは SiO_2 45%, B_2O_3 50%,
PbO 5%のホウケイ酸ガラスである。

0- は範囲外の比較例

第 2 表

導電性ガラス管シール材料組成 (重量%)						加熱衝撃試験
	ガラス	Sn	TiO ₂	TiO	Sn	中心電極ゆるみ発生時間
15	45	50	5	0	0 ^①	15 分
16	45	45	5	0	5	60 "
17	40	45	0	1	5	60 "

① は加熱時の材料組成

を加熱衝撃試験は、JIS B2031-1958 の 2.2.4 項に示される検査装置を用いて、平均中心電極の先端を約 200 度のバーナーで加熱しながら 500 回/分の衝撃を加え、5 分間隔で中心電極のゆるみ発生を点検した。

実施例 2

抵抗入りガラス管シール点火管

ホウ酸バリウムガラス (B_2O_3 45.0、 BaO 35.0) 30 重量部、母材 (純白粘土: ジルコン / : / 45 重量部、カーボン (ダロセリン) 10 重量部、および TiO_2 5 重量部の配合比となるガラス管棒状材料 0.5 g を陶器管に嵌めようとして示した各組成の導電性ガラス管シール材料それぞれ 0.2 g、0.4 g を、平均電極軸をけりこんだ炎突頭部 1 と同様に絶縁管の軸孔へ、埋め充てんし、730 度の加熱して 7 分間保持し、各ガラス管の硬化状態で端子軸を 12 本の一定荷重で押込み固定した点火管各 10 個について、加熱衝撃試験を行い第 2 表併記の成績を得た。

この配合における導電性ガラス管シール材料に TiO_2 、 TiO を配合することにより、抵抗入りガラス管シール点火管の信頼寿命特性は、何れも顕著に低下した。

なお Sn のかわりに Se 、 As 、 Pb 、 Te によつて Sn の例があるいは、二種以上を用いても同様の成績が得られた。

この発明で導電性ガラス管シール材料のホウ酸イ系ガラスを 30~70 重量部に限定するのは、30 重量部未満では導電性が著しく低下し 70 重量部をこえると導電性が不安定になるからであり、また潮水や酸液成分を 5~25 重量部に限定する項

由は、2 重量部未満または 30 重量部をこえると、導電性の効果があらわれまいことである。

上記のようにしてこの発明によればガラス管シールによる導電軸および端子軸の封着が堅固になるので、この点火管の耐久性が改善される。

特許出願人 日本特殊陶業株式会社

代理人弁護士 杉 村 興 作

同 弁護士 杉 村 興 作

5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 特許請求の範囲 1 通
- (4) 要 約 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

明 発 明 者

代 理 人

居 所 東京都千代田区蔵前 3 丁目 2 番 1 号
郵便番号 100
蔵前ビルディング 7 階 電話 (581) 2241 番 (代)

(7205) 氏 名 弁護士 杉 村 興 作

1. Title of the Invention

Conductive Vitreous Sealing Material for Ignition Plugs

2. Scope of the Claim

A conductive vitreous sealing material for an ignition plug, in which a center electrode divided into an electrode stem and a terminal stem is sealed in the axial hole of an ignition plug insulating porcelain tube, which is used for connecting the two stems conductively, and which is composed of 30 to 70 wt. % of boronsilicate glass powder with the remainder being composed mainly of conductive metal powder, characterized in that one kind or two more kinds selected from the group of Sn, Sb, Al, Pb, Te and Zn is blended within a range of 2 to 23 wt. % as a portion of the conductive metal powder.

3. Detailed Description of the Invention

This invention relates to a conductive vitreous sealing material for an ignition plug.

This sealing material is used to seal a center electrode divided into an electrode stem and a terminal stem, in the axial hole of an insulating porcelain tube of an ignition plug, so that the two stems may be conductively connected directly or through a resistor.

Here, the resistor is useful for preventing the noises or interfering electric waves from being caused according to

the spark discharge of the ignition plug. The resistor is fitted and fixed as such a resistance cartridge in the axial hole of the insulating porcelain tube between the electrode stem and the terminal stem as is frequently exemplified by a resistor or inductor obtained by winding an insulator winding core with a resisting fine wire or a conducting fine wire, or a ceramic resistor separately molded and worked. Alternately, the resistor is formed in the axial bore when the electrode stem and the terminal stem of a conductive vitreous sealing material are heated and sealed with the conductive vitreous sealing material by using the conductive vitreous sealing material using the vitreous resistor material powder prepared in advance to exhibit the desired resistance.

No matter whether the aforementioned resistor might be filled in, many conductive vitreous sealing materials used in the prior art are prepared by mixing the glass powder of a boron silicate group and the powder of a conductive metal such as Cu or Fe substantially at a weight ratio of 1 : 1. In the using record of such sealing material, the wettability of the glass seal for the electrode stem and the terminal stem is so poor that the fixture of the glass seal to the two stems becomes rather loose.

In order to solve this point, therefore, the invention has developed and investigated the wettability for the electrode stem and the terminal stem on the additive component

so as to improve the wettability without any deterioration in the sealing action and the conductivity.

Here, the wettability improving component discovered by the inventor is the metal or alloy powder, which is selected from the group consisting of Sn, Sb, Zn, Te, Pb or Al. The conductive vitreous sealing material, which is obtained by mixing the powder of a proper amount in place of a portion of the conductive metal powder and by blending the mixture with the boronsilicate glass powder, is welded to the end circumferences of the electrode stem and the terminal stem of the ignition plug, while the electrode stem and the terminal stem are being sealed at the temperature of about 900°C, because any of the aforementioned wettability improving components has a low melting point. As a result, the individual stems can be firmly fixed to realize the sealing, which hardly slackens while the ignition plug is being used. As a result, remarkable improvements result in the durabilities of the glass-sealed ignition plug and the glass-sealed resisting ignition plug.

Especially in case this invention is applied as the glass seal of the resisting ignition plug, in order to improve the loading lifetime characteristics together, it is desired to blend 100 wt. parts of the mixture of the boronsilicate glass powder and the conductive metal powder within a range of 1 to 30 wt. parts of the metal and a rare earth element of one kind or two or more kinds of the oxide and carbide (TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 ,

Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , TiC , VC , NbO , TaO , Cr_3O_2 , Mo_2O , WO and La_2O), or a group of the group consisting of MgO , ZnO , B_4O , SiO , TiB and TiN of metals of IVA, Va and VIA groups of the periodic table together. Especially for this loading lifetime characteristic modifying component, the vitreous resistor material powder as the resistor, such as the mixture of barium borate glass, an aggregate of a ceramic material and a carbon material is filled and heated together with the vitreous sealing material in the axial hole of the ignition plug insulating porcelain tube, and is pressed under the softening state of the individual glass components. In case the resistor is to be formed simultaneously with the sealing of the electrode stem and the terminal stem, therefore, the loading lifetime characteristics of the ignition plug can be advantageously prevented from being deteriorated in the resistance increasing tendency as the time elapses.

Here, the loading lifetime characteristics are evaluated in terms of the changing rate of the resistance after the lapse of the duration tests of 250 hours under the condition regulated under JIS D5102, the Article 4.4.4, and can be practically satisfied within 30 %.

Next, Examples of the invention are examined on their effects.

Example 1

Glass-Sealed Ignition Plug

An electrode stem of a Ni-alloy was inserted into an axial hole of an insulating porcelain tube made of high-alumina porcelain and having a hole diameter of 4.6 mm and a length of 49.5 mm, and was retained on the head flange of a step seat of an adjoining end hole having a diameter of 2.8 mm and a length of 16 mm. The immediately upper hole was filled with 0.4 g of a conductive vitreous sealing material of various compositions, as shown in Table 1, and was heated to 930°C and held for 7 minutes. In the soft state of the glass, the end stem was pushed and fixed under a constant load of 12 Kg thereby to prepare ten glass-sealed ignition plugs. These ignition plugs were subjected to heating impact tests, and the time periods for the electrode stems and the terminal stems to slacken were averaged and enumerated in Table 1.

Table 1

	Conductive Vitreous Sealing Material Composition (wt.%)								Heating Impact Test
	Glass	Cu	Sn	Sb	Al	Pb	Te	Zn	Slackening Time of Center Electrode
1	50	50	0*						15 min.
2	50	49	1*						15 min.
3	50	48	2						30 min.
4	50	40	10						90 min.
5	50	27	23						30 min.
6	50	25	25*						15 min.
7	50	45		5					45 min.
8	50	45			5				35 min.
9	50	45				5			50 min.
10	50	45					5		40 min.
11	50	45						5	40 min.
12	50	45	3	2					60 min.
13	50	43			5		2		45 min.
14	50	43				2		5	55 min.

Notes: Glass in Table was lead borosilicate glass containing 65 % of SiO₂, 30 % of B₂O₃ and 5 % of PbO.

* Comparisons outside of the range.

Here, the heating impact tests used a testing apparatus, as exemplified in Article 4.4.4 of JIS B8031-1968. The slackness of the center electrode was inspected at an interval of 5 minutes by applying impacts of 400 times per minute while heating the tip of the center electrode in advance to about 800°C with a burner.

Example 2

Glass-Sealed Ignition Plug with Resistor

An axial hole of an insulating porcelain tube similar to that of Example 1 and having an electrode stem inserted in advance thereinto was filled in the recited order with 0.2 g and 0.4 g of conductive vitreous sealing materials of the individual compositions, as shown in Table 2, while interposing 0.3 g of the vitreous resistor material which was composed of 26 wt. % of barium borate glass (65 % of B_2O_3 and 35 % of BaO), 65 wt. % of aggregate (blister clay : zircon = 1 : 1), 1 wt. % of carbon (glycerin) and 8 wt. % of TiO_2 . The porcelain tube was heated to 930°C and held for seven minutes. In the soft states of the individual vitreous materials, the end stem was pushed and fixed under a constant load of 12 Kg thereby to prepare ten glass-sealed ignition plugs. These ignition plugs were subjected to heating impact tests, to attain the results, as enumerated in Table 2.

Table 2

	Conductive Vitreous Sealing Material Composition (wt.%)					Heating Impact Test
	Glass	Cu	TiO ₂	TiO	Sn	Slackening Time of Center Electrode
15	45	50	5	0	0*	15 min.
16	45	45	5	0	5	60 min.
17	49	45	0	1	5	60 min.

* Comparisons outside of the range.

In this case, the conductive vitreous sealing materials were blended with TiO₂ and TiO so that all the loading lifetime characteristics of the glass-sealed ignition plugs with the resistors were 30 % or less.

Here, similar results were obtained by using any or two kinds or more of Sb, Al, Pb, Te and Zn in place of Sn.

In this invention, the content of the boronsilicate glass is limited to 30 to 70 wt. %, partly because the gas-tightness is deteriorated for less than 30 wt. % and partly because the conductivity becomes unstable for more than 70 wt. %. Moreover, the wettability improving component is limited to 2 to 23 wt. %, because the slackness preventing effect disappears for the component less than 2 wt. % or more than 23 wt. %.

Thus, according to the invention, the sealing effects of the electrode stem and the terminal stem with the glass seal can be augmented to improve the durability of the ignition plug of this kind.